

(3)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-124495

(43)Date of publication of application : 11.05.1999

(51)Int.Cl.

C08L 67/04
B29C 45/00
B29C 47/00
B29C 49/00
C08J 5/18
D01F 6/62
// B29K 67:00
B29L 7:00
B29L 23:00

(21)Application number : 09-305027

(71)Applicant : MITSUBISHI PLASTICS IND LTD
SHIMADZU CORP

(22)Date of filing : 21.10.1997

(72)Inventor : TAKAGI JUN
TERADA SHIGENORI
KOSEKI HIDEKAZU
KANAMORI KENJI

(54) POLYLACTIC ACID-BASED POLYMER COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain both a biodegradable polylactic acid-based polymer composition completely degradable in a natural environment and having excellent impact resistance and transparency and further an excellent elastic modulus in combination and a molded product thereof.

SOLUTION: This composition is obtained by compounding (A) a homopolylactic acid polymer with (B) a copolymer of polylactic acid and other aliphatic polyesters at (30/70) to (80/20) ratio expressed in terms of weight ratio of the components (A)/(B). The copolymer (B) has the glass transition temperature thereof within the range of -20 to +40° C.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](A) A gay polylactic acid polymer and a copolymer of (B) polylactic acid and other aliphatic polyester by a weight ratio of (A)/(B). A polylactic acid system polymer composition which is a constituent blended at a rate of 30 / 70 – 80/20, and is characterized by this copolymer (B) being in a range in which the glass transition temperature is -20-40 **.

[Claim 2]The polylactic acid system polymer composition according to claim 1, wherein a copolymer (B) given in the preceding clause is obtained by polymerizing bottom lactide of existence of aliphatic polyester.

[Claim 3]Mold goods which are the mold goods chosen from a group which consists of a film, a sheet, a plate, a pipe, variant extrusion, fiber, an injection-molded product, and a blow molded article, and are characterized by being fabricated using the polylactic acid system polymer composition according to claim 1 or 2.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention is suitable for the mold goods of fiber, a film, and others, and relates to the biodegradable polylactic acid system polymer composition in which transparency, shock resistance, etc. were improved, and its mold goods.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, from the standpoint of natural environment protection, the biodegradable polymer disassembled in natural environment and its mold goods are called for, and research of natural decomposition nature resin, such as aliphatic polyester, is done actively. Especially a lactic acid system polymer has enough the melting point as high as 170-180 **, is excellent in transparency, and since an elastic modulus is also high, it is expected very much as wrapping etc. However, shock resistance is inferior in polylactic acid for the upright molecular structure, it has the fault that it is weak, and improvement of this fault in a lactic acid system polymer is desired.

[0003]Although it is indicated in JP,H7-173266,A that the polymer which was excellent in transparency and pliability by carrying out copolymerization of polylactic acid, other aliphatic polyester, etc. is obtained, By this method, control of block copolymerization and an ester exchange reaction is difficult, the polylactic acid segment size and polyester segment size in the copolymer obtained cannot be guaranteed, and the physical properties of the polymer obtained as a result are not stabilized. Although improved by the increase in the rate of a copolymerization ratio about shock resistance, it is difficult to obtain the copolymer which was excellent in transparency because of the crystalline height which aliphatic polyester itself has.

[0004]To JP,H8-157577,A, it is indicated that the polymer which was more excellent in transparency and pliability is obtained by carrying out copolymerization to aliphatic polyester with branched chain. However, in order to raise shock resistance with these copolymers, not less than several 10% of copolymerization is required, and the decline in the remarkable elastic modulus by it is not avoided.

[0005]That is, the actual condition is that the biodegradable polylactic acid system polymer composition which was excellent in transparency and shock resistance, and was excellent in the elastic modulus in practice is not known.

[0006]

[Problem to be solved by the invention]The purpose of this invention is to provide the biodegradable polylactic acid system polymer composition which had the shock resistance and transparency with it which could decompose thoroughly and was excellent in the bottom of natural environment, and has the outstanding elastic modulus, and its mold goods.

[0007]

[Means for solving problem]In order to solve such SUBJECT, this invention persons found out wholeheartedly being attained with the biodegradable lactic acid system copolymer composition thing shown below and its mold goods as a result of examination.

[0008]

[Elements of the Invention]Namely, a main object of this invention is a weight ratio of (A)/(B)

about (A) gay polylactic acid polymer and a copolymer of (B) polylactic acid and other aliphatic polyester. It is the constituent blended at a rate of 30 / 70 – 80/20, and this copolymer (B) is a polylactic acid system polymer composition in a range in which the glass transition temperature is $-20-40^{\circ}\text{C}$.

[0009]A main object from which this invention differs is the polylactic acid system polymer composition in which a copolymer (B) was obtained by polymerizing bottom lactide of existence of aliphatic polyester.

[0010]Further main objects of this invention are the mold goods chosen from a group which consists of a film, a sheet, a plate, a pipe, variant extrusion, fiber, an injection-molded product, and a blow molded article, and are the mold goods fabricated using a polylactic acid system polymer composition.

[0011]

[Embodiment of the Invention]The gay polylactic acid polymer (A) which constitutes this invention constituent is polymer which comprises only a monomeric unit of L-lactic acid and/or D-lactic acid origin substantially. Here, a "real target" means being a range which does not spoil the effect of this invention and not originating in L-lactic acid or D-lactic acid, and that other monomeric units may be included. As an expedient measure, the glass transition temperature of a gay polylactic acid polymer (A) is employable.

[0012]That is, in this invention, it is important that a gay polylactic acid polymer has the glass transition temperature of not less than 50°C . When glass transition temperature is lower than 50°C , the elastic modulus of the constituent produced by blending with the after-mentioned copolymer (B) by the influence of the molecular weight of this polymer, a copolymerization monomer, a residual monomer, an additive agent, excessive water absorption, etc. falls, and it is not desirable.

[0013]In this invention, "glass transition temperature" is defined using dynamic viscoelasticity measurement. That is, the value of the primary dispersion peak of a loss modulus (E'') was read among the spectrum of the dynamic viscoelasticity measured on condition of the following using the Iwamoto Factory dynamic viscoelasticity measuring device VES-F-III type machine, and it was considered as glass transition temperature.

Measuring condition Sample path length : 400 micrometers Sample width : 4.5mm Distance between zippers : 40mm Test frequency : 10Hz distortion amount: 10 micrometers Heating rate : $1^{\circ}\text{C} / \text{min}$

[0014]As a gay polylactic acid polymer, there are no other restrictions and a manufacturing method can also adopt known arbitrary polymerization methods. Being known most typically may carry out the condensation polymerization of the lactic acid directly, although it is the method (the lactide method) of carrying out ring opening polymerization of the lactide which is an anhydrous cyclic dimer of lactic acid. As a molecular weight, it is weight average molecular weight and the range of 50,000–1,000,000 is preferred. If less than this range, when it will not be revealed enough and a mechanical physical property etc. will exceed, it is inferior to processability.

[0015]When a gay polylactic acid polymer consists only of a monomeric unit originating in L-lactic acid and/or D-lactic acid, a polymer has a high-melting point by crystallinity. And since crystallinity and the melting point can be adjusted free by changing the ratio (it is called a L/D ratio for short) of the monomeric unit of L-lactic acid and D-lactic acid origin, according to a use, it makes it possible to control the practical use characteristic. However, the glass transition temperature of a gay polylactic acid polymer is not concerned with a L/D ratio, but if its molecular weight is large enough, will almost be eternal, and will be based also on a measuring method, but it is generally 60°C – 65°C in general.

[0016]Another polymer (B) which constitutes the constituent of this invention is a copolymer of polylactic acid and other aliphatic polyester. This copolymer (B) is a polymer which contains in a chain the polylactic acid which carried out the ester bond, and other aliphatic polyester, and, typically, constitutes what is called a block copolymer.

[0017]A deer is carried out and the condensation product of aliphatic polyester of aliphatic dicarboxylic acid and aliphatic series diol is desirable in consideration of the ease of a polymerization design, the cost on industry, etc. Although a little alicycle fellows and aromatic

monomers may be contained in this condensation product, if perfect biodegradability and a biodegradation rate are thought as important, less than 30mol% of content is desirable. What the condensation product in which copolymerization of alpha-hydroxycarboxylic acid or its cyclic anhydride was carried out at an arbitrary rate may be sufficient as, or was replaced with this condensation product with this condensation product using the homopolymer of alpha-hydroxycarboxylic acid or its cyclic anhydride is available. Anyway, as for aliphatic polyester, it is desirable for glass transition temperature to be 0 ** or less. When higher than 0 **, the shock-proof improvement effect is difficult to get.

[0018]As aliphatic dicarboxylic acid, a thing with a with a carbon number of about four to 20 alkyl group is preferred, for example, succinic acid, adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, decane dicarboxylic acid, etc. are mentioned. Aliphatic series diol has a preferred thing with a with a carbon number of about two to 12 alkyl group, for example, ethylene glycol, a polo pyrene glycol, butanediol, hexandiol, octanediol, Deccan diol, etc. are mentioned. Aliphatic series diol includes diol with diol and carbonate combination with an ether bond. Diol with an ether bond has a preferred thing with a with a carbon number of about two to eight alkyl group, for example, a diethylene glycol, triethylene glycol, dipropylene glycol, hydroxyethyl / hydroxypropyl ether, screw hydroxyethoxyhexane, etc. are mentioned. Diol with carbonate combination has a preferred thing with a with a carbon number of about four to eight alkyl group, for example, screw hydroxy butylene carbonate, screw hydroxyhexane carbonate, etc. are mentioned.

[0019]As suitable aliphatic polyester, especially, for example A polyethylene RENSUBE rate, Polyethylene sebacate, polyethylene decane dicarboxylate, polybutylene succinate, a polubutylene adipate, polybutylene sebacate, a polybutylene succinate horse mackerel peat, etc. are mentioned. The polyester polyurethane which includes one or more urethane bonds in these polymer chains can also be used. Branching structure is acquired by addition of multifunctional compounds, such as polyvalent carboxylic acid, polyhydric alcohol, and polyvalent isocyanate, although branching structure can also be introduced into aliphatic polyester.

[0020]On the other hand, the polylactic acid which carries out an ester bond to the above-mentioned aliphatic polyester usually comprises only a monomeric unit of L-lactic acid and/or D-lactic acid origin. Other monomeric units which do not originate in L-lactic acid or D-lactic acid may be included in the range which does not spoil the effect of this invention.

[0021]In this invention, the copolymer (B) of polylactic acid and aliphatic polyester can be prepared by arbitrary methods. For example, either one of polylactic acid or aliphatic polyester is separately prepared as a polymer, and the constituent monomer of the other is polymerized under existence of this polymer.

[0022]Usually, the copolymer (B) of polylactic acid and aliphatic polyester is obtained by polymerizing lactide under existence of the aliphatic polyester prepared beforehand. The point of making aliphatic polyester living together is only different fundamentally, and it can polymerize like the case where a gay polylactic acid polymer (A) is obtained by the lactide method. A moderate ester exchange reaction occurs between polylactic acid and aliphatic polyester, and a copolymer (B) with comparatively high random nature is obtained at the same time the polymerization of lactide advances at this time. When the aliphatic polyester urethane which has a urethane bond is used as starting material, ester amide exchange is also generated.

[0023]In this invention, it is required for the glass transition temperature of a copolymer (B) to be -20-40 **. The transparency of the constituent which it makes into the purpose in being less than this range is not good, and shock resistance is not good when exceeding conversely. The glass transition temperature of a copolymer (B) is suitably controlled by the chemical composition of aliphatic polyester which is starting material, a copolymerization ratio with polylactic acid, copolymerization reaction conditions, etc. When in the case of the above-mentioned typical aliphatic polyester glass transition temperature is in the range of -30-10 ** in general and these are used, a copolymerization ratio is dependent on other conditions, but polybutylene succinate etc. It is adjusted in polylactic acid/aliphatic polyester =50 / 50 - 90/10.

[0024]At the polylactic acid system polymer composition of this invention, although the rate of a compounding ratio of a polymer (A) and a copolymer (B) changes also with copolymerization composition, it needs to use the range of 30 / 70 - 80/20 by the weight ratio of (A)/(B). When

this weight ratio is less than 30/70, a tension elastic modulus and transparency are scarce, and shock resistance is not enough when exceeding 80/20 on the other hand.

[0025]A conventional means can perform preparation of this invention constituent. That is, although neither a mixing method nor mixed equipment in particular is limited, what can be processed continuously is industrially advantageous and preferred. mixing the pellet of for example, both polymers (A) and (B) with a predetermined ratio — carrying out melting with a screw extruder, a biaxial extruding kneading machine, etc. of one axis, and injection molding promptly **** — film production — or spinning may be carried out. Similarly, melting of both the polymers is carried out with a respectively different extrusion machine etc., and with a predetermined ratio, it may mix with a stillness mixer or/and mechanical agitation equipment, may fabricate promptly, and may once pelletize with it. Mixing and the stillness mixer by mechanical agitation, such as an extrusion machine, may be combined. It may mix by solution states using a solvent.

[0026]In a melting mixed method, it is required to prevent substantially degradation of polymer, deterioration, and the further copolymer-ization by an ester exchange reaction, and it is preferred to mix in a short time at low temperature as much as possible. For example, it is preferred to mix temperature below 190 ** and to mix most preferably 230 ** or less of time [210 ** or less of] within 10 minutes less than 20 minutes less than 30 minutes especially preferably especially. In order to prevent the deterioration and the ester interchange by melting, it is desirable to remove or reduce a hydroxyl group, a carboxyl group, and the residual monomer and polymerization catalyst of a molecular terminal. If it happens so that an ester exchange reaction cannot be disregarded (substantially), an another block or random copolymer will generate by cutting, recombination, etc. of a polymer (A) and a copolymer (B) molecule, and the crystallinity and heat resistance of a constituent will fall.

[0027]A secondary additive can be added to the constituent of this invention, and various refining can be performed to it. As an example of a secondary additive agent, the like of others, such as stabilizer, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, paints, colorant, various fillers, *****, mold lubricant, a plasticizer, perfume, an antimicrobial agent, and a nucleation agent, is mentioned.

[0028]

[Working example]An embodiment and a comparative example are given to below, and this invention is explained concretely. Measurement of various physical properties was performed on conditions as shown below about the sheet obtained by the embodiment and the comparative example.

(1) It carried out by a method given in the glass-transition-temperature text. When two or more peaks of E'' of a copolymer (B) existed clearly, a close [to gay polylactic acid], i.e., elevated temperature, side was made into glass transition temperature.

[0029](2) It measured using a hydro-shot impact tester by shock-proof Shimadzu. A sample started from a sheet to 100 mm x 100 mm is fixed by a clamp, a shock is given in the center of a film with falling weight, and the energy (unit Kgf-mm) is read. Falling speed of 23 ** and falling weight of measurement temperature is 3 m/second.

(3) According to JIS K-7105, Hays (unit %) was measured using a sample started from a transparency sheet.

[0030](4) Based on tension elastic-modulus JIS K-6732, it is long in parallel with an extruding direction of a sheet, A sample started 5mm width x50mm in the shape of a strip of paper in atmosphere whose humidity was controlled at 23 ** After standing during two days, It pulled using Tensilon II Type machine Made from an Oriental energy machine from inclination in early stages of a stress-strain curve obtained by doing a tensile test by 25 mm and tension speed 5 mm/min between zippers, and an elastic modulus (unit Kgf/mm²) was computed.

[0031](Reference example 1) The synthetic succinic acid 236g of aliphatic polyester (PE1), 216 g of 1,4-butanediol at 210 ** Mixing under a nitrogen gas atmosphere, After esterifying and considering it as acid value 7.9, 1.2g of tetrabutyl titanate is added as a catalyst to a mixture, a reaction was advanced, eventually, it decompressed to 0.05torr, a deglycol reaction was

performed for about 10 hours, and aliphatic polyester (PE1) of the weight average molecular weight 82,000 was compounded. Glass transition temperature was -26°C .

[0032]The adipic acid, the succinic acid, 1,4-butanediol, and the aliphatic polyester urethane (PE2) that consists of hexamethylene di-isocyanate which are commercial items (Showa High Polymer [Co., Ltd.] make: Bionolle 3010) were used as other aliphatic polyester (PE2). Glass transition temperature was -30°C .

[0033](Reference example 2) 300 g of synthetic 1,4-butanediol of crystalline aliphatic series branching polyester polyurethane (PE3), 300 g of succinic anhydrides, 7 g (it is about 1.5-mol % to a succinic anhydride) of trimethylolpropane, After considering it as acid value 7.1, by teaching 0.6 g of tetraisopropyl titanate, and mixing and esterifying under a nitrogen gas atmosphere at $205-210^{\circ}\text{C}$ eventually, It decompressed to 0.5torr, the reaction was advanced at $215-220^{\circ}\text{C}$, the deglycol reaction was performed for about 5 hours, and polyester of the weight average molecular weight 70,000 was compounded. After that, 4g of hexamethylene di-isocyanate was added, urethane bridge construction was succeedingly, performed at the temperature of 205°C , and polyester polyurethane (PE3) with the branching structure of the weight average molecular weight 176,000 and polydispersed degree (M_w/M_n) 4.89 was obtained. Glass transition temperature was -28°C .

[0034](Reference example 3) Composition of various aliphatic polyester copolymers (CP1-CP6) L-lactide 72 weight section is added to aliphatic polyester (PE1) 28 weight section obtained by the reference example 1, After polymerizing for 15 minutes at 190°C , having carried out bottom melting mixing of an inert gas atmosphere, having added 0.10 weight sections of tin octylate as a ring opening polymerization catalyst, and stirring with a biaxial kneading machine, the aliphatic polyester copolymer chip C1 was obtained by extruding by a nozzle 2 mm in diameter, water-cooling, and cutting. 12 time processings of the chip C1 were carried out in nitrogen of 120°C and pressure 1.5 kg/cm^2 , an unreacted monomer (lactide) was removed, and chip CP1 was obtained. Weight average molecular weight of chip CP1 is 155,000. A residual monomer (lactide) was 0.1%. Aliphatic polyester ingredients other than polylactic acid of a polylactic acid ingredient were 30 weight % 70weight % from NMR analysis. Only one glass transition temperature was observed and was 30°C .

[0035]In an above-mentioned method, a charge of lactide or a kind of aliphatic polyester was changed, and the aliphatic polyester copolymer chips CP2-CP6 as shown in Table 1 were obtained. Among front, with a polylactic acid component amount, quantity of a polylactic acid ingredient in a copolymer (B) is measured, and the weight % display of the result is done by NMR analysis. When compounding the chips CP5-CP6, di-n-butyl tin dilaurate 0.14 weight section was added with a ring opening polymerization catalyst as an ester interchange to carbamate, and/or an ester amide curing catalyst.

[0036]

[Table 1]

表 1

共重合体 (B)	CP2	CP3	CP1	CP4	CP5	CP6
脂肪族ポリエステル	PE1	PE1	PE1	PE1	PE2	PE3
ポリ乳酸成分量 (%)	20	50	70	92	70	70
ガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$)	-22	1	30	47	30	30

[0037]Embodiments 1-6 and the comparative examples 1-7 — in an embodiment and a comparative example of these, weight average molecular weight used poly L-lactic acid by Shimadzu Corp. of 210,000 "Lacty 1000" as a gay polylactic acid polymer (A). Glass transition

temperature was 60 **. These polymer (A) and said various kinds of copolymers (B) were mixed at number of rotations of 80 rpm, and temperature of 210 ** with a rate as shown in the next Table 2 or 3 using the direction biaxial extrusion machine (the Mitsubishi Heavy Industries, LTD. make, 40mmphi), and a polylactic acid system polymer composition was obtained.

[0038] Using a monopodium T-die extrusion machine (the Mitsubishi Heavy Industries, LTD. make, 30mmphi) provided with a full close bladed screw, this constituent was extruded at extrusion temperature of 200 **, and 400 micrometers in thickness, was quenched with a water-cooled cast roll, and a sheet was obtained. About an obtained sheet, measurement of various physical properties, evaluation, and a comprehensive judgment were performed, and the result was also shown in the table. O-O-**-x is relative evaluation among front.

Having good physical properties in this order is shown.

Although based also on a use, it means that O is in general practical physical properties.

[0039]

[Table 2]

表 2

実施例			1	2		
比較例	1	2			3	4
重合体組成物						
(A) 重量%	100	90	50	30	10	0
(B) 重量%	0	10	50	70	90	100
共重合体 (B)	—	CP1	CP1	CP1	CP1	CP1
耐衝撃性						
Kg f · mm	8	15	220	290	350	350
評価	x	x	O	O	⊙	⊙
透明性						
%	0	5	25	33	72	75
評価	⊙	⊙	O	O	x	x
引張り弾性率						
Kg f / mm ²	330	280	200	140	80	60
評価	⊙	⊙	O	O	x	x
総合判定	x	x	O	O	x	x

[0040]

[Table 3]

表 3

実施例			3		4	5	6
比較例	5	6		7			
重合体組成物							
(A) 重量%	50	0	50	50	50	70	70
(B) 重量%	50	100	50	50	50	30	30
共重合体 (B)	CP2	CP2	CP3	CP4	CP5	CP5	CP6
耐衝撃性							
Kgf・mm	370	480	310	10	240	80	120
評価	◎	◎	◎	×	○	△	△
透明性							
%	75	89	38	3	24	15	10
評価	×	×	○	◎	○	○	○
引張り弾性率							
Kgf/mm ²	130	78	170	340	200	230	200
評価	△	×	○	◎	○	○	○
総合判定	×	×	○	×	○	○	○

[0041] In the above-mentioned embodiment so that clearly the polylactic acid system polymer composition of this invention, When using CPs 1, 3, 5, and 6 which are the copolymers (B) which have a suitable glass transition temperature and considering it as the polymer presentation of suitable (A)/(B) weight ratio, it turns out that shock resistance, transparency, and a tension elastic modulus are excellent, and the thing of comprehensive judgment that they are in general practical physical properties is obtained.

[0042] On the other hand, when using CPs 2 and 4 which are the copolymers (B) which have an unsuitable glass transition temperature or considering it as unsuitable (A)/(B) weight ratio so that a comparative example may see, either shock resistance, transparency and a tension elastic modulus are remarkably inferior, and it poses a problem practically. In order to fully improve the shock resistance of polylactic acid only with a copolymer (B) simple substance so that the comparative examples 4 and 6 may see, although copolymerization of not less than 30% of aliphatic polyester is preferably required, at least 20%, Since nebula of a copolymer and the remarkable decline in an elastic modulus take place with the rise of a copolymerization ratio, it becomes a problem practically.

[0043]

[Effect of the Invention] It became possible to provide the biodegradable polylactic acid system polymer composition which had the shock resistance and transparency with it which could decompose thoroughly and was excellent in the bottom of natural environment by this invention, and has the outstanding elastic modulus, and its mold goods.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-124495

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月11日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

C 0 8 L 67/04

C 0 8 L 67/04

B 2 9 C 45/00

B 2 9 C 45/00

47/00

47/00

49/00

49/00

C 0 8 J 5/18

C F D

C 0 8 J 5/18

C F D

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-305027

(22) 出願日

平成9年(1997)10月21日

(71) 出願人 000006172

三菱樹脂株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 高木 潤

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂

株式会社長浜工場内

(72) 発明者 寺田 滋憲

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂

株式会社長浜工場内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 一 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸系重合体組成物および成形品

(57) 【要約】

【課題】 自然環境下で完全に分解可能であり、優れた耐衝撃性・透明性を持ち合わせ、かつ優れた弾性率を兼ね備えた生分解性ポリ乳酸系重合体組成物およびその成形品を提供すること。

【解決手段】 (A) ホモポリ乳酸重合体および (B) ポリ乳酸と他の脂肪族ポリエステルとの共重合体を、(A) / (B) の重量比で、30 / 70 ~ 80 / 20 の割合で配合した組成物であり、かつ該共重合体 (B) は、そのガラス転移温度が -20 ~ 40℃ の範囲にあることを特徴とするポリ乳酸系重合体組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)ホモポリ乳酸重合体および(B)ポリ乳酸と他の脂肪族ポリエステルとの共重合体を、(A)/(B)の重量比で、30/70～80/20の割合で配合した組成物であり、かつ該共重合体(B)は、そのガラス転移温度が-20～40℃の範囲にあることを特徴とするポリ乳酸系重合体組成物。

【請求項2】前項記載の共重合体(B)が、脂肪族ポリエステルの存在下ラクチドを重合させて得られたものであることを特徴とする請求項1記載のポリ乳酸系重合体組成物。

【請求項3】フィルム、シート、プレート、パイプ、異型押出品、繊維、射出成形品およびブロー成形品からなる群から選ばれた成形品であり、かつ請求項1または2記載のポリ乳酸系重合体組成物を用いて成形されたものであることを特徴とする成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、繊維、フィルムおよびその他の成形品に適し、透明性・耐衝撃性等が改良された生分解性ポリ乳酸系重合体組成物およびその成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、自然環境保護の見地から、自然環境中で分解する生分解性重合体およびその成形品が求められ、脂肪族ポリエステル等の自然分解性樹脂の研究が活発に行われている。特に、乳酸系重合体は融点が170～180℃と十分に高く、透明性に優れ、弾性率も高いため、包装材料等として大いに期待されている。しかし、ポリ乳酸は、その剛直な分子構造のために、耐衝撃性が劣り脆いという欠点があり、乳酸系重合体における本欠点の改良が望まれている。

【0003】特開平7-173266号公報には、ポリ乳酸と他の脂肪族ポリエステル等を共重合することで透明性・柔軟性に優れた重合体を得られると記載されているが、この方法ではブロック共重合およびエステル交換反応の制御が難しく、得られる共重合体中のポリ乳酸セグメントサイズおよびポリエステルセグメントサイズが保証できず、結果として得られる重合体の物性は安定しない。また、耐衝撃性については、共重合比率の増加により改善されるが、脂肪族ポリエステル自身の持つ結晶性の高さゆえ、透明性の優れた共重合体を得ることは難しい。

【0004】さらに、特開平8-157577号公報には、分岐鎖を持つ脂肪族ポリエステルと共重合することで、より透明性・柔軟性に優れた重合体を得られると記載されている。しかしながら、これら共重合体で耐衝撃性を向上させるには、数10%以上の共重合が必要であり、それによる顕著な弾性率の低下は避けられない。

【0005】すなわち、實際上、透明性・耐衝撃性に優

れ、かつ弾性率に優れた生分解性ポリ乳酸系重合体組成物は、知られていないのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、自然環境下で完全に分解可能であり、優れた耐衝撃性・透明性を持ち合わせ、かつ優れた弾性率を兼ね備えた生分解性ポリ乳酸系重合体組成物およびその成形品を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】このような課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討の結果、次に示される生分解性乳酸系共重合体組成物およびその成形品によって達成されることを見出した。

【0008】

【構成】すなわち、本発明の本旨は、(A)ホモポリ乳酸重合体および(B)ポリ乳酸と他の脂肪族ポリエステルの共重合体を、(A)/(B)の重量比で、30/70～80/20の割合で配合した組成物であり、かつ該共重合体(B)は、そのガラス転移温度が-20～40℃の範囲にあるポリ乳酸系重合体組成物である。

【0009】本発明の異なる本旨は、共重合体(B)が、脂肪族ポリエステルの存在下ラクチドを重合させて得られたポリ乳酸系重合体組成物である。

【0010】本発明のさらなる本旨は、フィルム、シート、プレート、パイプ、異型押出品、繊維、射出成形品およびブロー成形品からなる群から選ばれた成形品であり、かつポリ乳酸系重合体組成物を用いて成形された成形品である。

【0011】

【発明の実施形態】本発明組成物を構成するホモポリ乳酸重合体(A)は、実質的にL-乳酸および/またはD-乳酸由来のモノマー単位のみで構成されるポリマーである。ここで、「実質的に」とは、本発明の効果を損なわない範囲で、L-乳酸またはD-乳酸に由来しない、他のモノマー単位を含んでいてもよいという意味である。便宜的な尺度として、ホモポリ乳酸重合体(A)のガラス転移温度が採用できる。

【0012】すなわち、本発明においては、ホモポリ乳酸重合体が、50℃以上のガラス転移温度を有することが重要である。ガラス転移温度が50℃より低い場合には、該重合体の分子量、共重合モノマー、残存モノマー、添加剤、過度の吸水等の影響により、後記の共重合体(B)と配合して得られる組成物の弾性率が低下し、好ましくない。

【0013】本発明において、「ガラス転移温度」は、動的粘弾性測定を用い定義する。すなわち、(株)岩本製作所製の動的粘弾性測定装置VES-F-II型機を用い、以下の条件で測定した動的粘弾性のスペクトル中、損失弾性率(E'')の主分散ピークの値を読みとり、ガラス転移温度とした。

測定条件	試料厚み	: 400 μ m
	試料幅	: 4.5 mm
	チャック間距離	: 40 mm
	測定周波数	: 10 Hz
	歪み量	: 10 μ m
	昇温速度	: 1°C/min

【0014】ホモポリ乳酸重合体としては、他に制限はなく、製造方法も既知の任意の重合方法を採用することができる。最も代表的に知られているのは、乳酸の無水環状二量体であるラクチドを開環重合する方法（ラクチド法）であるが、乳酸を直接縮合重合しても構わない。また、分子量としては、重量平均分子量で、50,000～1,000,000の範囲が好ましい。かかる範囲を下回ると機械物性等が十分発現されず、上回る場合には加工性に劣る。

【0015】ホモポリ乳酸重合体が、L-乳酸および／またはD-乳酸に由来するモノマー単位だけからなる場合は、重合体は結晶性で高融点を有する。しかも、L-乳酸、D-乳酸由来のモノマー単位の比率（L/D比と略称する）を変化させることにより、結晶性・融点を自在に調節することができるので、用途に応じ、実用特性を制御することを可能にする。しかしながら、ホモポリ乳酸重合体のガラス転移温度は、分子量が十分に大きければ、L/D比に関わらず、ほとんど不変であり、測定法にもよるが、概ね55～65°C、一般的には60°Cである。

【0016】本発明の組成物を構成するもう一つの重合体（B）は、ポリ乳酸と他の脂肪族ポリエステル共重合体である。この共重合体（B）は、分子鎖中にエステル結合したポリ乳酸と他の脂肪族ポリエステルを含む重合体であって、典型的には、いわゆるブロック共重合体を構成する。

【0017】しかして、脂肪族ポリエステルは、重合設計の容易さ、工業上のコスト等を考慮し、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとの縮合体が望ましい。該縮合体には、少量の脂環族や芳香族モノマーが含まれても構わないが、完全生分解性や生分解速度を重視すれば、含有量は30mol%以下が望ましい。また、任意の割合で α -ヒドロキシカルボン酸やその環状無水物が共重合された縮合体でも良く、あるいは、 α -ヒドロキシカルボン酸やその環状無水物の単独重合体を、該縮合体と共に使用または該縮合体に代えたものでも構わない。いずれにしても、脂肪族ポリエステルは、ガラス転移温度が0°C以下であることが望ましい。0°Cより高いと耐衝撃性の改良効果が得難い。

【0018】脂肪族ジカルボン酸としては、炭素数4～20程度のアルキル基を持つものが好ましく、例えばコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等が挙げられる。脂肪族ジオールは、炭素数2～12程度のアルキル基を持つものが好ましく、

例えばエチレングリコール、ポリピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタジオール、デカンジオール等が挙げられる。また、脂肪族ジオールは、エーテル結合を持つジオールおよびカーボネート結合を持つジオールを包含する。エーテル結合を持つジオールは、炭素数2～8程度のアルキル基を持つものが好ましく、例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ヒドロキシエチル／ヒドロキシプロピルエーテル、ビスヒドロキシエトキシヘキサン等が挙げられる。カーボネート結合を持つジオールは、炭素数4～8程度のアルキル基を持つものが好ましく、例えばビスヒドロキシブチレンカーボネート、ビスヒドロキシヘキサンカーボネート等が挙げられる。

【0019】特に好適な脂肪族ポリエステルとしては、例えばポリエチレンスベレート、ポリエチレンセバケート、ポリエチレンデカンジカルボキシレート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンアジベート、ポリブチレンセバケート、ポリブチレンサクシネートアジベート等が挙げられる。また、これらのポリマー分子鎖中に1個以上のウレタン結合を含むポリエステルポリウレタンも使用できる。また、脂肪族ポリエステルに分岐構造を導入することもできるが、分岐構造は、多価カルボン酸、多価アルコール、多価イソシアネート等の多官能化合物の添加によって得られる。

【0020】一方、上記の脂肪族ポリエステルとエステル結合するポリ乳酸は、通常、L-乳酸および／またはD-乳酸由来のモノマー単位のみで構成される。また、本発明の効果を損なわない範囲で、L-乳酸またはD-乳酸に由来しない、他のモノマー単位を含んでいてもよい。

【0021】本発明において、ポリ乳酸と脂肪族ポリエステル共重合体（B）は、任意の方法で調製することができる。例えば、ポリ乳酸または脂肪族ポリエステルのいずれか一方を別途重合体として準備しておき、該重合体の存在下に他方の構成モノマーを重合させる。

【0022】通常は、予め準備した脂肪族ポリエステルの存在下でラクチドの重合を行うことにより、ポリ乳酸と脂肪族ポリエステルの共重合体（B）を得る。基本的には、脂肪族ポリエステルの共存させる点が相違するだけで、ラクチド法でホモポリ乳酸重合体（A）を得る場合と同様に重合を行うことができる。この時、ラクチドの重合が進行すると同時に、ポリ乳酸と脂肪族ポリエステルの間で適度なエステル交換反応が起こり、比較的ラ

ランダム性が高い共重合体(B)が得られる。出発物質として、ウレタン結合を有する脂肪族ポリエステルウレタンを用いた場合には、エステル-アミド交換も生成する。

【0023】本発明においては、共重合体(B)のガラス転移温度が $-20\sim 40^{\circ}\text{C}$ であることが必要である。かかる範囲を下回る場合には、目的とする組成物の透明性が良好でなく、逆に上回る場合には、耐衝撃性が良好でない。共重合体(B)のガラス転移温度は、出発物質である脂肪族ポリエステルの化学組成、ポリ乳酸との共重合比、共重合反応条件等により適宜制御される。ポリブチレンサクシネート等、上記の代表的な脂肪族ポリエステルの場合、ガラス転移温度は、概ね $-30\sim -10^{\circ}\text{C}$ の範囲にあり、これらを用いた場合には、共重合比は、他の条件にも依存するが、ポリ乳酸/脂肪族ポリエステル $=50/50\sim 90/10$ の範囲で調整される。

【0024】本発明のポリ乳酸系重合体組成物では、重合体(A)と共重合体(B)の配合比率は、共重合組成によっても異なるが、(A)/(B)の重量比で $30/70\sim 80/20$ の範囲にすることが必要である。この重量比が、 $30/70$ を下回る場合には、引張り弾性率や透明性が乏しく、一方 $80/20$ を上回る場合には、耐衝撃性が十分でない。

【0025】本発明組成物の調製は、慣用の手段で行うことができる。すなわち、混合方法や混合装置は、特に限定されないが、連続的に処理できるものが、工業的には有利で好ましい。例えば、両重合体(A)、(B)のペレットを所定比率で混合し、1軸のスクリュウ押出機や2軸の混練押出機等で熔融し、直ちに射出成形したり製膜または紡糸しても良い。同じく、両重合体をそれぞれ別の押出機等で熔融し、所定比率で静止混合器または/および機械的攪拌装置で混合し、直ちに成形しても良く、一旦ペレット化しても良い。押出機等の機械的攪拌による混合と静止混合器とを組み合わせても良い。溶剤を用いて、溶液状態で混合しても良い。

【0026】熔融混合法では、ポリマーの劣化、変質、エステル交換反応によるさらなる共重合体化を、実質的に防ぐことが必要で、出来るだけ低温で短時間内に混合することが好ましい。例えば、温度は、 230°C 以下、特に好ましくは 210°C 以下、最も好ましくは 190°C 以下、時間は30分以内、特に20分以内、最も好ましくは10分以内で混合することが好ましい。熔融による変質やエステル交換を防ぐには、分子末端の水酸基やカルボキシル基、残留モノマーや重合触媒を除去または低減しておくことが望ましい。エステル交換反応が無視できないほど(実質的に)起こると、重合体(A)と共重合体(B)分子の切断・再結合等により別のブロックまたはランダム共重合体が生成し、組成物の結晶性や耐熱性が低下する。

【0027】さらに、本発明の組成物には、副次的添加

物を加えて色々な改質を行うことができる。副次的添加剤の例としては、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、着色剤、各種フィラー、静電剤、離型剤、可塑剤、香料、抗菌剤、核形成剤等その他の類似のものが挙げられる。

【0028】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げ、本発明を具体的に説明する。諸物性の測定は、実施例および比較例で得られたシートについて、次に示すような条件で行った。

(1) ガラス転移温度

本文記載の方法で行った。なお、共重合体(B)のE”のピークが、明らかに2つ以上存在する場合には、ホモポリ乳酸に近い側、すなわち高温側をガラス転移温度とした。

【0029】(2) 耐衝撃性

島津製作所製ハイドロショット衝撃試験機を用い測定した。シートから $100\text{mm}\times 100\text{mm}$ に切り出した試料をクランプで固定し、フィルム中央に落錘で衝撃を与え、そのエネルギー(単位 $\text{Kgf}\cdot\text{mm}$)を読みとる。測定温度は 23°C 、落錘の落下速度は $3\text{m}/\text{秒}$ である。

(3) 透明性

シートから切り出した試料を用い、JIS K-7105に準じてヘーズ(単位%)を測定した。

【0030】(4) 引張り弾性率

JIS K-6732に準拠して、シートの押出し方向に平行に長く、 5mm 幅 $\times 50\text{mm}$ の短冊状に切り出した試料を、 23°C で調湿された雰囲気中に2日間静置後、東洋精機(株)製テンシロンII型機を用い、チャック間 25mm 、引張り速度 $5\text{mm}/\text{min}$ で引張試験を行い、得られた応力-ひずみ曲線の初期の傾きより引張り弾性率(単位 Kgf/mm^2)を算出した。

【0031】(参考例1) 脂肪族ポリエステル(PE1)の合成

コハク酸 236g 、1,4-ブタンジオール 216g を 210°C で窒素ガス雰囲気下混合、エステル化し酸価 7.9 とした後、混合物に対し触媒としてチタン酸テトラブチルを 1.2g 加え反応を進行させ、最終的には、 0.05torr まで減圧し、約10時間脱グリコール反応を行い、重量平均分子量 $82,000$ の脂肪族ポリエステル(PE1)を合成した。ガラス転移温度は、 -26°C であった。

【0032】また、他の脂肪族ポリエステル(PE2)として、市販品(昭和高分子(株)製:ビオノーレ3010)である、アジピン酸、コハク酸、1,4-ブタンジオール、およびヘキサメチレンジイソシアネートからなる脂肪族ポリエステルウレタン(PE2)を用いた。ガラス転移温度は、 -30°C であった。

【0033】(参考例2) 結晶性脂肪族分岐ポリエステルポリウレタン(PE3)の合成

1, 4-ブタンジオール300g、無水コハク酸300g、トリメチロールプロパン7g（無水コハク酸に対し約1.5モル%）、テトライソプロピルチタネート0.6gを仕込み、205～210℃で窒素ガス雰囲気下混合、エステル化し酸価7.1とした後、最終的には、0.5torrまで減圧し、215～220℃で反応を進行させ、約5時間脱グリコール反応を行い、重量平均分子量70,000のポリエステルを合成した。その後引き続き温度205℃で、ヘキサメチレンジイソシアネートを4g加えウレタン架橋を行い、重量平均分子量176,000、多分散度(Mw/Mn)4.89の分岐構造を持つポリエステルポリウレタン(PE3)を得た。ガラス転移温度は、-28℃であった。

【0034】(参考例3)各種脂肪族ポリエステル共重合体の合成(CP1～CP6)

参考例1で得られた脂肪族ポリエステル(PE1)28重量部に、L-ラクチド72重量部を加え、不活性ガス雰囲気下溶解混合し、開環重合触媒としてオクチル酸錫を0.10重量部添加し、2軸混練機で攪拌しつつ190℃で15分間重合した後、直径2mmのノズルにより押し出し、水冷し切断することで脂肪族ポリエステル共

表1

共重合体(B)	CP2	CP3	CP1	CP4	CP5	CP6
脂肪族ポリエステル	PE1	PE1	PE1	PE1	PE2	PE3
ポリ乳酸成分量(%)	20	50	70	92	70	70
ガラス転移温度(℃)	-22	1	30	47	30	30

【0037】実施例1～6、比較例1～7

これらの実施例および比較例において、ホモポリ乳酸重合体(A)としては、重量平均分子量が210,000の(株)島津製作所製ポリL-乳酸「ラクティ1000」を用いた。ガラス転移温度は、60℃であった。この重合体(A)と前記各種の共重合体(B)を、次の表2または表3に示すような割合で、同方向2軸押出機(三菱重工社製、40mmφ)を用い回転数80rpm、温度210℃で混合し、ポリ乳酸系重合体組成物を得た。

【0038】この組成物を、フルフライトスクリュウを

重合体チップC1を得た。チップC1を、120℃、圧力1.5kg/cm²の窒素中で12時間処理し、未反応モノマー(ラクチド)を除去し、チップCP1を得た。チップCP1の重量平均分子量は155,000。残存モノマー(ラクチド)は、0.1%であった。また、NMR分析より、ポリ乳酸成分は、70重量%、ポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステル成分は30重量%であった。ガラス転移温度は、一つだけ観察され30℃であった。

【0035】また、上記の方法において、ラクチドの仕込量または脂肪族ポリエステルの種類を変化させ、表1に示すような脂肪族ポリエステル共重合体チップCP2～CP6を得た。表中、ポリ乳酸成分量とは、NMR分析により、共重合体(B)中のポリ乳酸成分の量を測定し、その結果を重量%表示したものである。なお、チップCP5～CP6の合成に際しては、カルバミン酸エステルに対するエステル交換および/またはエステルアミド交換触媒としてジ-n-ブチルスズジラウレート0.14重量部を、開環重合触媒とともに添加した。

【0036】

【表1】

備えた単軸Tダイ押出機(三菱重工社製、30mmφ)を用い、押出温度200℃、厚さ400μmで押し出し、水冷キャストロールで急冷してシートを得た。また、得られたシートについて、各種物性の測定および評価並びに総合判定を行い、その結果も同表に示した。表中、◎・○・△・×は、相対評価であり、この順で良好な物性を有していることを示している。用途にもよるが、○は概ね実用的な物性であることを意味する。

【0039】

【表2】

表2

実施例			1	2		
比較例	1	2			3	4
重合体組成物						
(A) 重量%	100	90	50	30	10	0
(B) 重量%	0	10	50	70	90	100
共重合体(B)	—	CP1	CP1	CP1	CP1	CP1
耐衝撃性						
Kgf・mm	8	15	220	290	350	350
評価	x	x	○	○	◎	◎
透明性						
%	0	5	25	33	72	75
評価	◎	◎	○	○	x	x
引張り弾性率						
Kgf/mm ²	330	280	200	140	80	60
評価	◎	◎	○	○	x	x
総合判定	x	x	○	○	x	x

【0040】

【表3】

表3

実施例			3		4	5	6
比較例	5	6		7			
重合体組成物							
(A) 重量%	50	0	50	50	50	70	70
(B) 重量%	50	100	50	50	50	30	30
共重合体(B)	CP2	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP6
耐衝撃性							
Kgf・mm	370	480	310	10	240	80	120
評価	◎	◎	◎	x	○	△	△
透明性							
%	75	89	38	3	24	15	10
評価	x	x	○	◎	○	○	○
引張り弾性率							
Kgf/mm ²	130	78	170	340	200	230	200
評価	△	x	○	◎	○	○	○
総合判定	x	x	○	x	○	○	○

【0041】上記実施例で明らかなように、本発明のポリ乳酸系重合体組成物は、適切なガラス転移温度を有する共重合体(B)であるCP1, 3, 5, 6を使用し、適切な(A)/(B)重量比の重合体組成とすれば、耐衝撃性・透明性・引張り弾性率が優れ、概ね実用的な物性であるとの総合判定のものが得られることがわかる。

【0042】一方、比較例にみられるように、不適切なガラス転移温度を有する共重合体(B)であるCP2, 4を使用し、あるいは、不適切な(A)/(B)重量比とすれば、耐衝撃性・透明性・引張り弾性率のいずれかが著しく劣り、実用上問題となる。また、比較例

4, 6にみられるように、共重合体(B)単体のみで、ポリ乳酸の耐衝撃性を十分に改善するには、少なくとも20%、好ましくは30%以上の脂肪族ポリエステルの共重合が必要であるが、共重合比の上昇に伴い、共重合体の白濁や弾性率の顕著な低下が起こるため、実用上問題となる。

【0043】

【発明の効果】本発明により、自然環境下で完全に分解可能であり、優れた耐衝撃性・透明性を持ち合わせ、かつ優れた弾性率を兼ね備えた生分解性ポリ乳酸系重合体組成物およびその成形品を提供することが可能となった。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

D01F 6/62

// B29K 67:00

B29L 7:00

23:00

識別記号

305

FI

D01F 6/62

305A

(72)発明者 小関 英一
京都市中京区西ノ京桑原町 1 番地 株式会
社島津製作所内

(72)発明者 金森 健志
京都市中京区西ノ京桑原町 1 番地 株式会
社島津製作所内